

3. Abstract for DE 4122834

-1- (WPAT)

AN - 93-019049/03

XRAM- C93-008662

XRPX- N93-014588

TI - Coating light waveguide fibres - by forming hydrogen-contg.
carbon on fibres by plasma deposition of gaseous hydrocarbon

DC - L01 V07

PA - (SIEI) SIEMENS AG

IN - BIRKLE S, KAMMERMAIER J, SCHULTE R

PR - 91.07.10 91DE-4122834

NUM - 1 patent(s) 1 country(s)

PN -- DE4122834 A1 93.01.14 * (9303) 4p C03C-025/02

AP -- 91DE-4122834 91.07.10

IC1 - C03C-025/02

IC2 - C23C-016/26

AB - DE4122834 A

Uniformly, hermetically coating LWG (light wave guide) fibres
with amorphous H₂-contg. carbon comprises producing H₂-contg.
carbon on the LWG fibres by plasma deposition of gaseous
hydrocarbons in a low pressure plasma with high frequency and
capacitive energy coupling at a self-bias voltage of not more
than -600 V. (Dwg.0/0)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

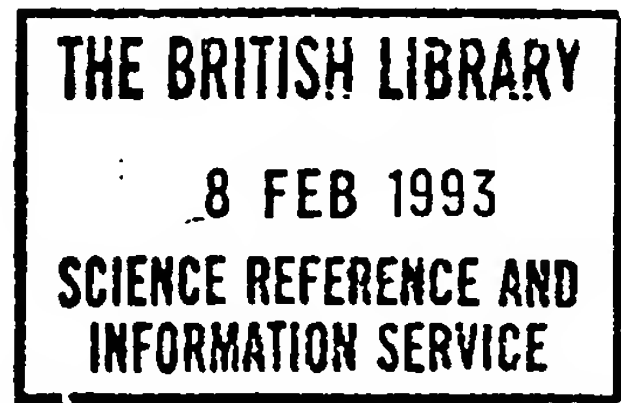


DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 22 834 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 03 C 25/02
C 23 C 16/26

②① Aktenzeichen: P 41 22 834.0
②② Anmeldetag: 10. 7. 91
②③ Offenlegungstag: 14. 1. 93



DE 41 22 834 A 1

⑦① Anmelder:
Siemens AG, 8000 München, DE

⑦② Erfinder:
Birkle, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 8552 Höchstädt,
DE; Kammermaier, Johann, Dipl.-Phys. Dr., 8025
Unterhaching, DE; Schulte, Rolf, 8520 Erlangen, DE

⑤④ Verfahren zur Beschichtung von LWL-Fasern

⑤⑦ Eine gleichmäßige, hermetische Beschichtung von LWL-Fasern mit amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff wird dann erreicht, wenn der amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoff durch Plasmaabscheidung aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen in einem Niederdruckplasma mit Hochfrequenzanregung und kapazitiver Energieeinkopplung bei einer Self-bias-Spannung ≤ -600 V auf den LWL-Fasern erzeugt wird.

DE 41 22 834 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichmäßigen, hermetischen Beschichtung von LWL-Fasern mit amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Für eine extreme Beanspruchung von LWL-Fasern (LWL = Lichtwellenleiter) auf SiO_2 -Basis sowie für künftige LWL-Generationen, insbesondere auf der Basis von dämpfungsarmem Fluoridglas, ist eine hermetische Beschichtung der Fasern schon beim Ziehprozeß unerlässlich. Die Beschichtung dient dabei zur mechanischen Verstärkung und vor allem zum chemischen Schutz der Faser gegen das umgebende Medium, insbesondere für eine hohe Zuverlässigkeit der Fasern im Dauereinsatz. An eine derartige Beschichtung ("coating") werden folgende wichtige Anforderungen gestellt:

- hohe Bruchdehnung,
- hohe Haftfestigkeit auf der Faser,
- Wirkung als Sperrschicht gegen Wasser bzw. Wasserdampf und Wasserstoff,
- Beständigkeit gegen Säuren bzw. Laugen im pH-Bereich von 3 bis 10,
- Temperaturkoeffizient der thermischen Ausdehnung: $\text{ca. } 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,
- problemlose Entfernung mittels Fusionspleißtechnik.

Zur Beschichtung von LWL-Fasern können verschiedene Verfahren und Materialien dienen. So sind bereits LWL-Beschichtungen aus Al, Ni, Ti, TiC, Si, SiC, Si_3N_4 , SnO_2 , TiO_2 und Kunststoff bekannt (siehe dazu beispielsweise EP-OS 00 95 729 und EP-OS 91 35 993 sowie "Opto Elektronik Magazin", Vol. 3 (1987), Seiten 145 bis 147). Bekannt sind auch Beschichtungen aus Kohlenstoff in Form von diamantähnlichem Kohlenstoff (DLC) oder amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff (a-C:H), die durch Sputtern, Plasmaabscheidung, CVD ("Chemical Vapour Deposition") oder PCVD ("Plasma-assisted CVD") hergestellt werden (siehe dazu beispielsweise: "J. Vac. Sci. Technol.", Vol. A 2 (1984), Seiten 369 bis 371).

Durch die bekannten Methoden kann der vorstehend angegebene Forderungskatalog aber nicht oder nur teilweise erfüllt werden. So sind Schichten aus den genannten Metallen — insbesondere wegen der zu geringen mechanischen Festigkeit und der mangelhaften chemischen Stabilität — in vielen Fällen ungeeignet, während bei Schichten aus TiC, SiC, Si_3N_4 und Kohlenstoff — verfahrensbedingt (CVD, Sputtern) — eine hohe thermische Belastung der Fasern nicht vermieden werden kann und oft auch keine ausreichende Haftung zu erreichen ist.

Die als LWL-Coating beschriebenen a-C:H-Schichten erfüllen insbesondere die Anforderungen nicht, die hinsichtlich einer ausgezeichneten Haftung der Beschichtung zur LWL-Faser sowie einer extrem geringen Permeationsrate für Wasser und Wasserstoff erhoben werden. Die in bekannter Weise hergestellten a-C:H-Schichten weisen nämlich beispielsweise einen H_2O -Permeationskoeffizienten von $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Abscheidung mittels CVD-Technik) bzw. $6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Absputtern von Kohlenstoffelektroden mit Argon) auf. Um einen ausreichenden Schutz zu gewährleisten, sind deshalb relativ dicke Schichten erforderlich. Bei niedrigen Abscheideraten wären dann aber sehr lange Reaktoren

erforderlich (bis zu 30 m), um eine Kompatibilität mit dem Faserziehprozeß zu erreichen. Prozesse mit einer ausreichenden Abscheiderate (CVD-Technik) haben andererseits den Nachteil, daß sie hohe Abscheidetemperaturen erfordern; hierbei werden die LWL-Fasern nämlich auf Temperaturen von etwa 1200°C erhitzt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, das eine hermetische und gleichmäßige Beschichtung von LWL-Fasern mit amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff erlaubt, wobei das gesamte Anforderungsprofil zu erfüllen ist, das an derartige LWL-Coatings gestellt wird. Außerdem muß der Abscheideprozeß kompatibel mit dem Faserziehvorgang sein.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß der amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoff durch Plasmaabscheidung aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen in einem Niederdruckplasma mit Hochfrequenzanregung und kapazitiver Energieeinkopplung bei einer Self-bias-Spannung $\leq -600 \text{ V}$ auf den LWL-Fasern erzeugt wird.

Die a-C:H-Beschichtungen nach der Erfindung werden mittels Abscheidung in einem Niederdruckplasma hergestellt, d. h. hierbei erfolgt keine thermische Belastung der LWL-Fasern. Außerdem weisen diese Beschichtungen einen H_2O -Permeationskoeffizienten von $\leq 5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ auf, d. h. die Wasserpermeation ist mindestens um den Faktor 10 geringer als bei den bekannten a-C:H-Beschichtungen. Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen reicht eine ca. 10 nm dicke Schicht aus, um einen ausreichenden Schutz zu gewährleisten.

Beim Verfahren nach der Erfindung beträgt die Abscheiderate (für a-C:H) vorzugsweise ca. 5 bis 10 nm/s. Bei 5 nm/s beispielsweise ergibt sich daraus, daß bei einer Faserziehgeschwindigkeit von ca. 1 m/s, wie sie vorzugsweise angewendet wird, eine Reaktorlänge von 2 m ausreicht, um eine ca. 10 nm dicke Beschichtung zu erzeugen. Bei einer Abscheiderate von 10 nm/s kann im gleichen Reaktor sogar eine Schicht mit der doppelten Stärke, d. h. ca. 20 nm, abgeschieden werden.

Die Self-bias-Spannung beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren $\leq -600 \text{ V}$, d. h. $\geq -600 \text{ V}$; im allgemeinen reicht sie bis zu ca. -1 kV . Vorteilhaft beträgt die Self-bias-Spannung ca. -900 V . Zur Plasmaanregung, die mittels Hochfrequenz (HF) erfolgt, dient vorzugsweise Radiofrequenz (RF), d. h. der Bereich zwischen 0,1 und 100 MHz, beispielsweise eine Frequenz von 13,56 MHz.

Als gasförmige Kohlenwasserstoffe werden beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft Alkane eingesetzt, d. h. gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Ethan und Propan, vorzugsweise Methan. Daneben können aber auch Alkene, d. h. ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Ethen und Propen, verwendet werden, sowie Acetylen, Cycloalkane, d. h. gesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, und — im dampfförmigen Zustand — aromatische Kohlenwasserstoffe in Form von Benzol und Benzolderivaten. Die Kohlenwasserstoffe der genannten Art können dabei einzeln oder im Gemisch zum Einsatz gelangen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist von wesentlicher Bedeutung, daß es bei den nicht-leitenden LWL-Fasern zum Einsatz gelangen kann. Die kapazitive Energieeinkopplung erfolgt dabei beispielsweise über eng an der Faser anliegende dünne Elektroden in Form von Metalldrähten und diametral dazu angeordneten größeren Gegenelektroden. Hierbei bildet sich dann an

den dünnen Drahtelektroden — aufgrund der im Vergleich zu den Gegenelektroden deutlich kleineren Oberfläche — eine hohe negative Self-bias-Spannung aus, durch die auf der von der Drahtelektrode abgewandten Seite der LWL-Faser eine stabile a-C:H-Schicht gebildet wird. Diese a-C:H-Schicht weist im stark überwiegenden Maße eine sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoffbindungen auf, d. h. eine diamantähnliche Struktur.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist im einfachsten Fall eine Reaktionskammer (Reaktor) und wenigstens ein Elektrodenpaar mit Elektroden unterschiedlicher Größe auf, die diametral zur LWL-Faser angeordnet sind. Die Elektroden weisen dabei vorzugsweise ein Flächenverhältnis von $\leq 1:4$ auf. Um eine gleichmäßige Beschichtung der LWL-Fasern zu gewährleisten, werden mindestens zwei derartige Elektrodenpaare — über eine begrenzte Strecke der LWL-Faser — gegeneinander gleichmäßig winkelfersetzt angeordnet. Die Elektrodenpaare können dabei jeweils innerhalb des Reaktors liegen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht darin, daß die zu den einzelnen Drahtelektroden gehörigen größeren Gegenelektroden im Falle eines elektrisch nichtleitenden Reaktors, beispielsweise aus Glas, auch außerhalb des Reaktors angeordnet sein können. Eine derartige Anordnung erlaubt die Realisierung relativ kleiner Reaktorquerschnitte bei gleichzeitig hohem Flächenverhältnis der Elektroden. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Integration des Beschichtungsverfahrens in den Gesamtprozeß des Faserziehens von Vorteil, vor allem in wirtschaftlicher Hinsicht.

Bei Substraten, welche kleinere Elektroden nur partiell abschirmen, ist es möglich, daß eine im Dauerbetrieb störende und damit unerwünschte a-C:H-Abscheidung auf den nicht-abgeschirmten Bereichen erfolgt. Um dies zu vermeiden, ist es vorteilhaft, die Elektroden — mit einer bestimmten Geschwindigkeit — kontinuierlich durch die Reaktionskammer zu führen; auf diese Weise steht ständig eine a-C:H-freie Elektrodenoberfläche zur Verfügung. Für diesen Zweck eignen sich beispielsweise Elektroden in Form langer Drähte, vorzugsweise werden jedoch bandförmige Elektroden eingesetzt. Elektroden der genannten Art können außerhalb der Reaktionskammer in einfacher Weise gereinigt werden (Entfernen von a-C:H, beispielsweise mittels eines Plasmaprozesses); sie können aber auch — als sogenannte Einwegelektroden — verworfen werden. Ein weiterer Vorteil beweglicher Elektroden besteht darin, daß deren Ziehgeschwindigkeit — unabhängig von der Faserziehgeschwindigkeit — dem tolerierbaren Verschmutzungsgrad angepaßt werden kann.

Die Höhe der Self-bias-Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden (eines Elektrodenpaares) ist eine Funktion der in das Plasma eingespeisten HF-Leistung und des Flächenverhältnisses zwischen den beiden Elektroden. Einen geringen Einfluß üben auch die Plasmabedingungen aus, d. h. Druck, Durchfluß und Art des Gases. Die Leistungsdichte beträgt vorzugsweise 5 bis 50 W/cm². Das Flächenverhältnis der Elektroden liegt vorzugsweise bei 1:4 bis 1:10. Der Druck beträgt im allgemeinen 100 bis 2000 Pa, die Durchflußgeschwindigkeit im allgemeinen $2 \cdot 10 \cdot 10^4$ cm³·Pa·s⁻¹.

Der geometrische Bedeckungsgrad der LWL-Fasern mit a-C:H wird vom Verhältnis der Durchmesser von LWL-Faser und Elektrode, d. h. Kathode, nur wenig beeinflusst. Bei bandförmigen, d. h. planen Kathoden genü-

gen deshalb im allgemeinen zwei Elektroden. Bei Drahtelektroden empfiehlt sich die Verwendung von mindestens drei, vorteilhaft vier gleichmäßig winkelfersetzten Elektrodenanordnungen, um eine vollständige und gleichmäßige a-C:H-Beschichtung der LWL-Faser zu gewährleisten.

Anhand eines Ausführungsbeispiels soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

Durch eine rohrförmige Reaktorkammer wird in Richtung der Längsachse eine LWL-Faser gezogen; an der Eintritts- und der Austrittsstelle befinden sich zweckmäßigerweise Vakuumschleusen. Mit Hilfe von Führungselementen wird eine parallele Ausrichtung der LWL-Faser sowie von zwei Draht- oder Bandlektroden erreicht, die ebenfalls über Vakuumschleusen zu- und abgeführt werden. Die gleichförmige Ziehgeschwindigkeit der Drahtbzw. Bandlektroden, d. h. Kathoden, ist — je nach tolerierbarer Belastung durch a-C:H — variabel einstellbar und im allgemeinen sehr viel geringer als die Ziehgeschwindigkeit der LWL-Fasern. Die den Kathoden zugewandten Gegenelektroden, d. h. Anoden, sind jeweils diametral zu den Kathoden angeordnet, und zwar außerhalb des Reaktors; sie können planar oder — der Form des Reaktors entsprechend — gewölbt sein. Die beiden Kathoden und die beiden Gegenelektroden werden parallel an einen RF-Generator (Frequenz: 13,56 MHz) angeschlossen. Die Gaszuführung in den Reaktor erfolgt seitlich oder axial.

Die Elektroden weisen jeweils ein Flächenverhältnis von ca. 1:4 auf. Bei einem Gasdruck von 1 mbar (Reaktionsgas: Methan) und einer Durchflußgeschwindigkeit von $8,8 \cdot 10^4$ cm³·Pa·s⁻¹ stellt sich dann — bei einer Leistungsdichte von ca. 30 W/cm² — eine Self-bias-Spannung von ca. -900 V ein, die für die Ausbildung einer a-C:H-Schicht mit einem stark überwiegenden sp^3 -Bindungsanteil der C-Atome entscheidend ist.

Unter den genannten Bedingungen wird auf der LWL-Faser — innerhalb von 2 s — eine ca. 20 nm dicke a-C:H-Schicht haftfest abgeschieden; bei einer Ziehgeschwindigkeit von 1 m/s ist dazu eine Reaktorlänge von ca. 2 m erforderlich. Die a-C:H-Schicht besitzt einen H₂O-Permeationskoeffizienten von $5 \cdot 10^{-13}$ m²/s und weist damit als LWL-Coating eine ausgezeichnete Feuchtesperrwirkung auf. Im Gegensatz zu herkömmlichen Kohlenstoffbeschichtungen für LWL-Fasern bleiben die erfindungsgemäß hergestellten a-C:H-Schichten außerdem bei mechanischer Belastung entsprechend einer Dehnung bis zu 1,8% rißfrei und sie ergeben mit den LWL-Fasern (aus SiO₂) — aufgrund der Bildung von SiC — eine sehr stabile Haftung. Der Permeationskoeffizient für Wasserstoff beträgt im übrigen ca. $8 \cdot 10^{-15}$ m²/s, im Vergleich zu einem Wert von $3,5 \cdot 10^{-12}$ m²/s für gesputterten Kohlenstoff.

Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichmäßigen, hermetischen Beschichtung von LWL-Fasern mit amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoff durch Plasmaabscheidung aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen in einem Niederdruckplasma mit Hochfrequenzanregung und kapazitiver Energieeinkopplung bei einer Self-bias-Spannung ≤ -600 V auf den LWL-Fasern erzeugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Self-bias-Spannung ca. -900 V beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anregung des Plasmas mittels Radiofrequenz erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff Methan verwendet wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheiderate ca. 5 bis 10 nm/s beträgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserziehgeschwindigkeit ca. 1 m/s beträgt.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine Reaktionskammer und wenigstens ein Elektrodenpaar mit Elektroden unterschiedlicher Größe, die diametral zur LWLFaser angeordnet sind.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden ein Flächenverhältnis von $\leq 1:4$ aufweisen.
9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die größere Elektrode außerhalb der Reaktionskammer angeordnet ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden bandförmig ausgebildet sind.

30

35

40

45

50

55

60

65